



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C25D 11/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/08074 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02538 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. September 1993 (20.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 32 292.8 28. September 1992 (28.09.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichenfeldstrasse 24a, D-40764 Langenfeld (DE). SEIDEL, Reinhard [DE/DE]; Ottilie-Baader-Weg 29, D-40789 Monheim (DE). VELDMAN, Gerard [NL/NL]; Boutestrasse 30, NL-6071 KT Swalmen (NL). BRANDS, Karl-Dieter [DE/DE]; Gänsestrasse 1, D-40593 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PHOSPHATING GALVANISED STEEL SURFACES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM PHOSPHATIEREN VON VERZINKTEN STAHLÖBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>The invention relates to a process for phosphating galvanised steel surfaces, preferably electrolytically or hot-dip-galvanised surfaces of steel strip, by treating them in a bath or spray with acid, aqueous phosphating solutions, with the workpieces given a d.c. cathodic treatment at the same time. In the process: a) phosphating solutions are used containing the following components: Zn^{2+} cations in the range from 0.1 to 5 g/l, PO_4^{3-}-anions in the range from 5 to 50 g/l, NO_3^- anions in the range from 0.1 to 50 g/l, and Mn^{2+} cations in the range from 0.1 to 5 g/l, and Cu^{2+} cations in the range from 0.001 to 1 g/l; b) the following conditions are observed: pH of the phosphating solution in the range from 1.5 to 4.5, temperature of the phosphating solution in the range from 10 to 80 °C, treatment time in the range from 1 to 300 sec; c) and the workpieces are also cathodically treated with a direct current with a density in the range from 0.01 to 100 mA/cm² during phosphating.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahlöberflächen, vorzugsweise elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Phosphatierlösungen, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten: Zn^{2+}-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, PO_4^{3-}-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l, NO_3^--Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, sowie Mn^{2+}-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, und Cu^{2+}-Kationen im Bereich von 0,001 bis 1 g/l; b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält: pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C, Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec; c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm² behandelt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahloberflächen"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens zweier weiterer zweiwertiger Metalle enthalten, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt.

Es ist dem Fachmann bereits seit geraumer Zeit bekannt, daß hohe Anteile an Schwermetallionen, insbesondere Nickelionen, in Phosphatschichten zu einem besonders guten Korrosionsschutz führen, vergleiche beispielsweise die WO-A-85/03 089. In diesem Zusammenhang ist jedoch auch bekannt, daß zur Erzielung hoher Nickelanteile in Phosphatschichten gleichfalls hohe Nickelanteile in den zu verwendenden Phosphatierlösungen erforderlich sind. Dies bedingt zum einen höhere Verfahrenskosten aufgrund des hohen Nickelpreises. Zum anderen müssen größere Mengen toxischer Nickel-Verbindungen aus den verbrauchten Phosphatierlösungen entsorgt werden, da in der Regel nur etwa 2 % des Nickels aus den Phosphatierlösungen in die Phosphatschichten eingebaut werden.

Aus ökologischen und arbeitsphysiologischen Gründen ist man daher bestrebt, auf das als toxikologisch besonders bedenklich eingestufte Nickel zu verzichten, ohne Nachteile hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung in Kauf nehmen zu müssen. In der EP-A-459 541 wird hierzu der Einsatz von Phosphatierlösungen vorgeschlagen, die neben 0,3 bis 1,7 g/l Zink und 0,2 bis 4,0 g/l Mangan noch 1 bis 30 mg/l Cu(II) enthalten.

Der positive Einfluß von Kupfer auf die Ausbildung der Phosphatschicht ist im Stand der Technik schon seit längerem bekannt, vergleiche beispielsweise W. Rausch, "Die Phosphatierung von Metallen", Eugen G. Leuze Verlag, 2. Auflage 1988, Seiten 20, 56, 79f und 107. Die Kupferionen können dabei dem Phosphatierbad selbst oder einem vorgeschalteten Aktivierungsbad, beispielsweise auf Basis kolloider Titanpolyphosphate, zugesetzt werden. Beispielsweise beschreibt die EP-A-454 211 ein Titanphosphat-haltiges Aktivierungsbad, dem Kupfer im Mengenbereich von 1 bis 100 mg/l zugesetzt wird. Aber auch für titanfreie Aktivierungsbäder, wie sie beispielsweise in der EP-A-340 530 beschrieben werden, ist ein günstiger Einfluß eines Kupfergehaltes im Mengenbereich zwischen 1 und 100 mg/l zu erwarten.

Ferner ist die Anwendung von elektrischem Strom bei Phosphatierverfahren an sich bekannt. So führt eine kathodische Behandlung beispielsweise zu einer Beschleunigung des Phosphatierverfahrens (vergleiche M. H. Abbas, Finishing, Oktober 1984, Seiten 30-31). Auf verzinkten Stahloberflächen lassen sich mit Hilfe saurer, wäßriger Lösungen auf Basis von Aluminiumphosphat und/oder Magnesiumphosphat bzw. polykondensierter Phosphorsäure und gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme Korrosionsschutzschichten abscheiden (vergleiche JP-A-77/047 537, JP-A-75/161 429 und JP-A-89/219 193). Die JP-A-85/211 080 betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von

Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Zink-Phosphatierlösungen unter zeitweiliger Anwendung eines kathodischen Stromes. Hierbei wird insbesondere auch an den Kanten der zu behandelnden Metalloberflächen eine korrosionsbeständige Schutzschicht erzeugt. Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-171 790 beschrieben. Hierbei werden die Metalloberflächen im Anschluß an eine übliche Zink-Phosphatierung mit einer sauren, wäßrigen Lösung behandelt, die Zink-, Phosphat- und Chlor-Ionen enthält, wobei man an die anodisch geschalteten Metalloberflächen gleichzeitig einen Gleichstrom anlegt.

Gemäß der JP-A-87/260 073 können mit Hilfe saurer Phosphatierungsbäder, welche Phosphorsäure, Mangan- und Kupfer-Ionen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme auf Eisenmaterial Phosphatschichten mit hoher Abriebfestigkeit erzeugt werden. Die Phosphatierung von oberflächenveredeltem Material sowie der gleichzeitige Einsatz von Zink-Ionen wird jedoch hier nicht erwähnt. Eine Phosphatierung von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahloberflächen mit Hilfe dieses Verfahrens führte nicht zum gewünschten Erfolg.

In der bislang unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 41 11 186.9 der Anmelderin wird ferner ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, mit Hilfe saurer, wäßriger Phosphatierlösungen beschrieben, wobei man die Werkstücke gleichzeitig kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt. Die hierbei verwendeten Phosphatierlösungen enthalten Zink-, Nickel- und/oder Kobalt-Kationen sowie Phosphat- und Nitrat-Anionen.

Demgegenüber ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahloberflächen

bereitzustellen, bei welchem man - trotz des bewußten Verzichts auf den Einsatz der heute unerwünschten Nickel-Ionen - durch die Verwendung von Mangan-Ionen in den Zink-haltigen Phosphatierlösungen einen vergleichbar guten Korrosionsschutz erzielt. Zudem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Einbaurate des Mangans in den ausgebildeten Phosphatüberzügen wesentlich zu steigern, obgleich in den verwendeten Phosphatierlösungen nur vergleichsweise geringe Konzentrationen an Mangan-Kationen vorliegen.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens zweier weiterer zweiwertiger Metalle enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

Zn^{2+} -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

PO_4^{3-} -Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,

NO_3^- -Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,

sowie

Mn^{2+} -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

und

Cu^{2+} -Kationen im Bereich von 0,001 bis 1 g/l,

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5,

Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,

Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 Sekunden,

- c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm² behandelt.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß durch das Anlegen eines kathodischen Gleichstroms an das Werkstück während der Phosphatierung und durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kupfer-Kationen in den Zink-haltigen Phosphatierlösungen die Einbaurate von Mangan in die Phosphatschichten wesentlich gesteigert werden kann, so daß auch bei vergleichsweise geringeren Konzentrationen an Mangan-Kationen in der Phosphatierlösung ähnlich hohe Gehalte in den Phosphatierschichten erzielt werden können, wie es bislang nur dann möglich war, wenn die Phosphatierlösungen vergleichsweise hohe Konzentrationen an Mangan-Kationen aufweisen. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, daß die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielten Phosphatierschichten einen vergleichbar guten Korrosionsschutz aufweisen, wie er sonst mit Nickel-haltigen Phosphatierlösungen erzielt werden kann.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es von wesentlicher Bedeutung, daß man bei der Durchführung des Phosphatiervorgangs sämtliche der vorstehend aufgeführten Parameter einhält. Mit anderen Worten heißt dies, daß die kathodische Gleichstrombehandlung der Werkstücke während der Phosphatierung nur in entsprechenden Zink-haltigen Phosphatierlösungen, die Mangan- und Kupfer-Kationen gemeinsam enthalten, - wie sie vorstehend im einzelnen definiert sind - zu dem erwünschten Ziel führt.

Wenn im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von verzinkten Metalloberflächen die Rede ist, so werden darunter Werkstoff-Oberflächen aus elektrolytisch- oder schmelztauchverzinktem oder auch

legierungsverzinktem Stahl, vorzugsweise elektrolytisch- oder schmelztauchverzinktem Bandstahl, verstanden. Unter dem Begriff Stahl wird un- bis niedrig-legierter Stahl verstanden, wie er beispielsweise in Form von Blechen für den Karosseriebau Verwendung findet. Die Verwendung von verzinktem Stahl, speziell elektrolytisch verzinktem Stahl in Bandform, hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Hierbei umfaßt der Begriff "verzinkter Stahl" sowohl Verzinkungen durch elektrolytische Abscheidung als auch durch Schmelztauch-Applikation und bezieht sich generell auch auf legierungsverzinkten Stahl, wobei als Zinklegierungen insbesondere Zink/Nickel-Legierungen, Zink/Eisen-Legierungen (Galvanealed) und Zink/Aluminium-Legierungen (Galfan, Galvalume) eine wesentliche Rolle spielen.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise im sogenannten Tauchverfahren; generell ist es jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen durch Spritztauchen auf die Substratoberflächen aufzubringen. Die zu behandelnden Werkstücke werden für die Phosphatierbehandlung kathodisch geschaltet, wobei als Gegenelektrode beispielsweise eine Elektrode aus Edelstahl Verwendung findet. Generell kann auch ein Metallbehälter des Phosphatierbades als Gegenelektrode dienen, ferner kommen auch Graphit-Elektroden, Edelmetall-Elektroden, beispielsweise aus Platin oder Gold, Elektroden, die lediglich eine Beschichtung aus den genannten Edelmetallen aufweisen oder in die derartige Edelmetalle implantiert sind, oder prinzipiell alle aus dem einschlägigen Stand der Technik bekannten Elektroden-Materialien als Gegenelektrode in Frage.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Gleichstrom" nicht nur "reine" Gleichströme verstanden, sondern vielmehr auch praktisch gleichartige Ströme, beispielsweise solche,

die durch Vollweggleichrichtung eines Einphasenwechselstroms oder durch Gleichrichtung eines Dreiphasenwechselstroms erzeugt werden können. Auch sogenannte pulsierende Gleichströme und zersackte Gleichströme sind im Sinne der Erfindung anwendbar. Von Bedeutung im Sinne der Erfindung ist lediglich die Stromdichte des Gleichstroms, welche in dem vorstehend definierten Bereich liegen soll. Auf die Angabe von geeigneten Spannungswerten für den Gleichstrom, der im Sinne der vorliegenden Erfindung Verwendung finden soll, wird bewußt verzichtet, da unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Phosphatierbäder einerseits und der geometrischen Anordnung der Elektroden andererseits ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bestehen kann. Darüber hinaus sind für den Bildungsmechanismus der Phosphatierschichten Konzentrationsgradienten entscheidend, welche durch die Stromdichte und nicht durch die Badspannung bestimmt werden. Der Fachmann wird im Einzelfall für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der angegebenen Werte für die Stromdichte geeignete Spannungswerte auswählen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man mit Phosphatierlösungen, die die folgenden Komponenten enthalten:

Zn^{2+} -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,

PO_4^{3-} -Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,

NO_3^- -Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l

sowie

Mn^{2+} -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l

und

Cu^{2+} -Kationen im Bereich von 0,01 bis 0,5 g/l.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hält man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen ein:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3,
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70 °C,
Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 30 Sekunden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm² behandelt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Phosphatierbäder ferner zusätzlich Magnesium-Kationen enthalten. Der Einbau dieser Kationen in die Phosphatierschicht wird zwar durch die erfindungsgemäße Anwendung des Gleichstromes nicht wesentlich gefördert, jedoch auch in keiner Weise gestört.

In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mg²⁺-Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten. Die zusätzliche Verwendung von Magnesium-Kationen in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern bedingt eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der hiermit erzielten Phosphatierschichten.

Im Falle der Phosphatierung von schmelztauchverzinkten oder legierungsverzinkten Stahloberflächen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens führt der Einsatz von Fluoridionen zu einem gleichmäßigeren Deckungsgrad der Phosphatierschichten auf derartigen Oberflächen. In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich

einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten. Bei der Phosphatierung von elektrolytisch-verzinkten Stahloberflächen ist die Anwesenheit von Fluorid-Anionen nicht erforderlich, jedoch stört die Anwesenheit von Fluorid-Anionen das erfindungsgemäße Phosphatier-Verfahren auch in diesen Fällen nicht. Die Fluorid-Anionen können erfindungsgemäß auch in Form komplexer Fluorverbindungen, beispielsweise Tetrafluorborat oder Hexafluorosilicat, eingesetzt werden.

Wie bereits ausgeführt, ist für die optimale Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Einhaltung aller vorstehend genannten Parameter von wesentlicher Bedeutung. Hierzu zählt unter anderem der angegebene Bereich des einzuhaltenden pH-Wertes. Sollte der pH-Wert des Phosphatierbades nicht im angegebenen Bereich liegen, so ist es erforderlich, das Phosphatierbad auf pH-Werte im angegebenen Bereich durch Zugabe von Säure, beispielsweise Phosphorsäure, oder aber durch Zugabe einer Lauge, beispielsweise Natronlauge, einzustellen. Sofern in den nachstehenden Beispielen Werte zum Gehalt der Phosphatierlösungen an freier Säure bzw. an Gesamtsäure angeführt sind, so wurden diese in der in der Literatur beschriebenen Art und Weise ermittelt. Die sogenannte Punktzahl an freier Säure wird dementsprechend definiert als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau erforderlich ist. Die Punktzahl der Gesamtsäure ergibt sich hiernach als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die bei der Titration von 10 ml Badlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur ersten Rosafärbung erforderlich ist. Die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen weisen in der Regel Punktzahlen an freier Säure im Bereich von 0,5 bis 3 und an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 25 auf.

Die Herstellung der Phosphatierungsbäder zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen in der üblichen Weise, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Als Ausgangsprodukte zur Herstellung des Phosphatierungsbades kommen beispielsweise die folgenden Verbindungen in Betracht: Zink: in Form von Zinkoxid oder Zinknitrat; Mangan: in Form von Mangancarbonat; Kupfer: in Form von Kupfernitrat; Magnesium: in Form von Magnesiumnitrat, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumhydroxycarbonat; Phosphat: vorzugsweise in Form von Phosphorsäure; Nitrat: in Form der vorstehend genannten Salze, gegebenenfalls auch in Form des Natriumsalzes. Die gegebenenfalls im Bad zu verwendenden Fluoridionen werden bevorzugt in Form von Natriumfluorid oder in Form der vorstehend genannten komplexen Verbindungen eingesetzt. Die vorstehend genannten Verbindungen werden - in den für die Erfindung wesentlichen Konzentrationsbereichen - in Wasser aufgelöst; anschließend wird, wie gleichfalls vorstehend bereits gesagt, der pH-Wert der Phosphatierungslösungen auf den gewünschten Wert eingestellt.

Vor der eigentlichen Phosphatierungsbehandlung muß die zu behandelnde Metalloberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Hierzu ist es im allgemeinen erforderlich, die zu behandelnden Metalloberflächen nach an sich bekannten und im Stand der Technik hinreichend beschriebenen Verfahren zu reinigen und zu entfetten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, nach einer Spülung der gereinigten und entfetteten Werkstücke mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser, die zu phosphatierenden Werkstücke einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung zu unterwerfen. Insbesondere werden hierzu titanhaltige Aktivierungslösungen eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A-20 38 105 oder DE-A-20 43 085 beschrieben werden. Demgemäß werden die anschließend zu phosphatierenden Metalloberflächen mit Lösungen behandelt, die als Aktivierungsmittel im wesentlichen Titansalze und

Natriumphosphat, gegebenenfalls zusammen mit organischen Komponenten, beispielsweise Alkylphosphonaten oder Polycarbonsäuren, enthalten. Als Titankomponente kommen bevorzugt lösliche Verbindungen des Titans, wie Kaliumtitanfluorid und insbesondere Titanylsulfat, in Frage. Als Natriumphosphat kommt im allgemeinen Dinatriumorthophosphat zum Einsatz. Titanhaltige Verbindungen und Natriumphosphat werden in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß der Titangehalt mindestens 0,005 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der titanhaltigen Verbindung und des Natriumphosphats.

Im Anschluß an diese Aktivierungsbehandlung erfolgt dann das eigentliche Phosphatierverfahren; die phosphatierten Metalloberflächen werden dann nachfolgend erneut mit Wasser, wiederum bevorzugt mit vollentsalztem Wasser, gespült. In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, in einer nachfolgenden Verfahrensstufe die so erzeugten Phosphatschichten zu passivieren. Eine solche Passivierung ist immer dann sinnvoll und von Vorteil, wenn die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierten Metalloberflächen anschließend lackiert oder auf andere Weise mit organischen Materialien beschichtet werden. Wie dem Fachmann hinreichend bekannt ist, kann eine derartige Passivierungsbehandlung beispielsweise mit verdünnter Chromsäure oder Mischungen von Chrom- und Phosphorsäure erfolgen. Die Konzentration der Chromsäure liegt dabei im allgemeinen zwischen 0,01 und 1 g/l. Eine Alternative hierzu stellt eine Passivierungsbehandlung mit chromfreien Produkten dar, wie sie beispielsweise in DE-A-31 46 265 oder DE-A-40 31 817 beschrieben ist. Sofern jedoch die phosphatierten Substrate anschließend zunächst einem mechanischen Verformungsprozeß unterworfen und nachfolgend erneut phosphatiert werden, wie dies zum Beispiel beim Karroseriebau in Frage kommt, so sollte eine Passivierungsbehandlung unterbleiben.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatierschichten sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise durch Spritzlackierung oder Elektrotauchlackierung, oder für die Beschichtung mit organischen Folien.

Die nachfolgenden Beispiele schildern die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

Beispiele

In der nachstehenden Tabelle 1 sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 sowie für die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 die Zusammensetzungen der verwendeten Phosphatierbäder einschließlich der jeweiligen pH-Werte sowie der Werte des Gehaltes an freier Säure und Gesamtsäure angegeben.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 wurde jeweils an die Prüfbleche - während der gesamten Tauchbehandlung derselben in den jeweiligen Phosphatierbädern - ein kathodischer Gleichstrom mit unterschiedlichen Stromdichten angelegt; die jeweiligen Stromdichten sind in Tabelle 2 angegeben. Als Gegenelektrode diente in allen Fällen eine Elektrode aus Platin.

Demgegenüber wurde bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 die Phosphatierung ohne eine derartige Gleichstrombehandlung durchgeführt. Die zu den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 eingesetzten Phosphatierbäder entsprechend im übrigen denjenigen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3.

Als Prüfbleche wurden - für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele - elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Abmessungen: 10 cm x 20 cm x 0,7 mm; beidseitige Zinkauflage in einer Stärke von 7,5 µm) der Fa. Thyssen AG, Duisburg, eingesetzt. Die zu den jeweiligen Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzten Prüfbleche wurden - bis auf die vorstehend erörterte Behandlung mit Gleichstrom - ansonsten in gleicher Weise gemäß den nachfolgend beschriebenen Verfahrensschritten behandelt:

- 1) Chemisches Reinigen und Entfetten unter Verwendung eines tensid- und phosphathaltigen alkalischen Reinigungsmittels

- (Ridoline^R C 1250 E, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 2 Gew.-% in wäßriger Lösung, im Spritzverfahren bei ca. 60 °C im Verlauf von 3 Minuten.
- 2) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
 - 3) Aktivieren unter Verwendung eines titansalzhaltigen, wäßrigen Aktivierungsmittels (Fixodine^R 6, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 0,2 Gew.-%, im Tauchverfahren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Sekunden.
 - 4) Phosphatieren im Tauchverfahren in den jeweiligen Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1 bei 60 °C, die jeweilige Dauer der Phosphatierung ist in Tabelle 2 angegeben.
 - 5) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
 - 6) Trocknen bei 80 °C Objekttemperatur im Verlauf von 10 Minuten.

Nach dem Trocknen wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem kathodischen Elektrotauchlack auf Epoxidbasis (Aqualux^R K, Fa. ICI, Hilden) beschichtet. Die Trockenfilmdichte betrug $18 \pm 2 \mu\text{m}$.

Anschließend erfolgte die Ermittlung des Korrosionsschutzes der jeweiligen Phosphatierschichten durch Bestimmung der Lackunterwanderung gemäß einem kathodischen Polarisationsstest. Dazu wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend in eine 10 gew.-%ige wäßrige Na₂SO₄-Lösung bei einem Stromfluß von 0,75 A und einer Polarisationszeit von 40 Stunden eingetaucht. Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2).

Die Schichtgewichte der Phosphatierschichten wurden durch Differenzwägung ermittelt (Gewicht des Testbleches mit Phosphatschicht ./.. Gewicht des Testbleches nach Ablösung der Phosphatschicht

mittels Chromsäure). Ferner wurden die Phosphatierschichten auf den jeweiligen Testblechen zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit Chromsäure abgelöst und durch AAS-Spektroskopie analysiert.

Die bei den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierbäder

Beispiel Nr.	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	pH	f. S. Punkte	G. S. Punkte
	jeweils in [g/l]							
1	1,6	0,01	1,0	2,3	12,3	2,7	1,5	20
2	1,6	0,1	1,0	2,5	12,3	2,7	1,5	21
3	1,6	0,2	1,0	2,7	12,3	2,7	1,5	23
Vgl. 1	1,6	0,01	1,0	2,3	12,3	2,7	1,5	20
Vgl. 2	1,6	0,1	1,0	2,5	12,3	2,7	1,5	21
Vgl. 3	1,6	0,2	1,0	2,7	12,3	2,7	1,5	23

Vgl. = Vergleichsbeispiel; f. S. = freie Säure;

G. S. = Gesamtsäure

Tabelle 2: Stromdichte, Dauer der Phosphatierung, Gehalt an Cu und Mn in den Phosphatierschichten, Schichtgewichte und Korrosionstestergebnisse

Beisp. Nr.	Stromdichte [mA/cm ²]	Zeit [s]	Cu Gew.-%	Mn Gew.-%	Schicht- gewicht [g/m ²]	Lackunterwan- derung [mm]
1	5	5	Spuren	4,9	1,4	13
2	5	5	0,5	5,1	1,5	9
3	2	5	0,7	5,1	1,8	9
3	5	5	0,7	6,1	1,8	7,5
3	5	30	0,6	7,1	2,7	6,0
3	10	5	0,8	7,8	2,0	7,0
Vgl. 1	0	5	Spuren	3,8	0,7	>20
Vgl. 2	0	5	0,5	4,2	1,2	>20
Vgl. 3	0	5	0,7	4,8	1,8	17
Vgl. 3	0	30	0,9	4,6	2,0	10

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1 - bezüglich der Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierbäder - mit denen der Werte in Tabelle 2 - bezüglich des Gehaltes an Mangan in den Phosphatierschichten - zeigt, daß aufgrund der erfindungsgemäßen Verfahrensweise mit geringeren Mangan-Konzentrationen in den Phosphatierbädern vergleichsweise hohe Gehalte dieser Kationen in den gebildeten Phosphatierschichten erzielt werden können. Dies führt - in vergleichbaren Fällen der erfindungsgemäßen Beispiele mit den Vergleichsbeispielen - zu einem deutlich verbesserten Korrosionsschutz.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Phosphatieren von verzinkten Stahloberflächen, vorzugsweise elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens zweier weiterer zweiwertiger Metalle enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:
 - Zn²⁺-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,
 - PO₄³⁻-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,
 - NO₃⁻-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,
 - sowie
 - Mn²⁺-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,
 - und
 - Cu²⁺-Kationen im Bereich von 0,001 bis 1 g/l,
 - b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:
 - pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5,
 - Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,
 - Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,
 - c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm² behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

Zn^{2+} -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,
 PO_4^{3-} -Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,
 NO_3^- -Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l,
sowie
 Mn^{2+} -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l
und
 Cu^{2+} -Kationen im Bereich von 0,01 bis 0,5 g/l.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen einhält:
pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3,
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70 °C,
Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 30 sec.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm² behandelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mg^{2+} -Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu phosphatierenden Werkstücke zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit titanhaltigen Aktivierungslösungen, unterwirft.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Vorbehandlung für eine nachfolgende Lackierung oder Beschichtung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C25D11/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C25D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 459 541 (METALLGESELLSCHAFT AG) 4 December 1991 cited in the application	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 12, March 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 99045b, YAMAGATA 'phosphating of iron alloy' page 290 ; cited in the application see abstract & JP,A,62 260 073 (YAMATA MOTOR CO) 12 November 1987	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1993

Date of mailing of the international search report

15.12.93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0459541	04-12-91	DE-A- 4013483 JP-A- 4228579	31-10-91 18-08-92
JP-A-62260073-	12-11-87	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02538

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C25D11/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C25D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 459 541 (METALLGESELLSCHAFT AG) 4. Dezember 1991 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 12, März 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 99045b, YAMAGATA 'phosphating of iron alloy' Seite 290 ; in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & JP,A,62 260 073 (YAMATA MOTOR CO) 12. November 1987 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 12. 93

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02538

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0459541	04-12-91	DE-A- 4013483 JP-A- 4228579	31-10-91 18-08-92
JP-A-62260073	12-11-87	KEINE	